



University of Groningen

## Experimental investigation of compound formation in ionic liquid alloy systems'

Xu, Rong

**IMPORTANT NOTE:** You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

### *Document Version*

Publisher's PDF, also known as Version of record

### *Publication date:*

1993

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

### *Citation for published version (APA):*

Xu, R. (1993). Experimental investigation of compound formation in ionic liquid alloy systems'. s.n.

### **Copyright**

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

### **Take-down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

## Samenvatting

---

Met uitzondering van *Hoofdstuk 7* wordt in dit proefschrift onderzoek aan verbindingsvorming in vloeibare binaire ionaire legeringen beschreven. Dit zijn legeringen waarbij het verschil in electronegativiteit tussen de componenten groot is. In de praktijk blijkt dat de invloed van het heteropolaire karakter van de bindingen duidelijk merkbaar wordt wanneer het electronegativiteitsverschil groter is dan ongeveer 1 op de schaal van Miedema. Zulke verschillen treden op wanneer men een element aan de linkerkant van het periodiek systeem combineert met een element aan de rechterkant. In dit onderzoek werden de meer electropositieve elementen gevormd door de alkalimetalen en de aardalkalimetalen, de meer electronegatieve elementen waren afkomstig uit de hoofdgroepen III, IV en V. Dit promotie-onderzoek bouwt voort op dat van Dr. C. van der Marel, Dr. J.A. Meijer en Dr. H.T.J. Reijers, alsmede op het theoretisch werk van Dr. W. Geertsma. De resultaten door hen verkregen worden mede betrokken in de discussie.

Verbindingen in vloeibare mengsels zijn niet zo eenduidig herkenbaar als in vaste mengsels, waar ze immers goed gedefinieerde fasen in het fasendiagram behoren te vormen. Om verbindingen in de vloeibare toestand op te sporen wordt gebruik gemaakt van het feit dat ze meestal gepaard gaan met extreme waarden van geschikte fysische grootheden. Daarvoor wordt in dit proefschrift de elektrische weerstand gebruikt, die dan een piek vertoont bij de stoichiometrische samenstelling. Dit maximum bereikt gewoonlijk waarden waarvoor de vrije weglengte van de elektronen kleiner is dan de interatomaire afstand. Soms is sprake van halfgeleidend gedrag. Maar ook andere, vooral thermodynamische, grootheden worden in de discussie betrokken. Verder is verbindingsvorming van grote invloed op de vloeistofstructuur, zodat diffractiemetingen aanzienlijk tot ons inzicht kunnen bijdragen.

In *Hoofdstuk 2* worden de experimenteel-technische aspecten van het onderzoek besproken waarbij de nadruk wordt gelegd op problemen tengevolge van corrosie en verdamping.

De best begrepen vloeibare, ionaire, verbindingsvormende systemen zijn alkali-lood en alkali-tin. Deze worden in *Hoofdstuk 3* besproken. Weerstandsmetingen aan K-Sn en Cs-Sn vormen het sluitstuk van het onderzoek aan deze systemen, dat in Groningen is verricht. Zij bevestigen het beeld dat voor deze systemen vooral door het werk van Geertsma is ontstaan. De kleine alkalimetalen Li en Na vormen met Pb en Sn vrij eenvoudige ionaire mengsels, met duidelijke voorkeur voor heterocoördinatie. De stoichiometrische samenstelling komt

overeen met die van de octetverbinding (bijvoorbeeld  $\text{Li}_4\text{Pb}$ ). Het gedrag houdt het midden tussen dat van een metaal en dat van een zout. Bij grotere straal van het alkali-atoom, dus bij K, Rb en Cs, treedt anionclustering op. De basisvorm hiervan is het  $(\text{Pb}_4)^{4-}$ , resp.  $(\text{Sn}_4)^{4-}$  ion, een zogenaamd Zintl ion, dat iso-electronisch is met bijv.  $\text{P}_4$ . In de weerstand is de anionclustering te zien als een verschuiving van de stoichiometrische samenstelling naar 50%. Aan vloeibaar KPb zijn ook EXAFS metingen verricht, die helaas niet veel aan de reeds betaande kennis hebben toegevoegd. Er wordt een overzicht gegeven van recent werk aan deze legeringen, waarbij vooral het optreden van een plastische fase in CsPb belangwekkend is.

Verder is de weerstand van Li-Ge legeringen gemeten. Hierin wordt, naar verwachting, in de eerste plaats een octetverbinding gevonden met slechts zwakke aanwijzingen voor covalente bindingen bij andere samenstellingen. Deze metingen maakten het mogelijk om verbanden tussen weerstand en kernresonantie-eigenschappen, zoals door Warren op basis van de Mott-theorie afgeleid, te verifiëren.

*Hoofdstuk 4* behandelt weerstandsmetingen aan alkali-bismuth legeringen. Zij vertonen in grote trekken hetzelfde gedrag als de alkali-Pb,Sn legeringen, maar de weerstandspiek verschuift voor grotere alkalimetalen naar 40 % Bi in plaats van 50 %. Waarschijnlijk treedt ook hier anionclustering op, maar over de vorm van deze anionen (brokstukken van Te-ketens?) kunnen slechts gissingen worden gemaakt. Bovendien blijkt de bepaling van de stoichiometrische samenstelling uit metingen van verschillende fysische grootheden tot inconsistenties te leiden.

In het geval van alkali-Ga,In,Tl legeringen, die in *Hoofdstuk 5* behandeld worden, zou het Zintl ion overeenkomen met het diamant-rooster. De weerstandspiek verschuift hier inderdaad voor de verbindingen met grote alkali-atomen naar 50% alkali (echter 55% voor K-Ga). Lange tijd is gespeculeerd dat de polyanionen fragmenten van het diamantrooster waren. Recente neutronendiffractiemetingen, in samenwerking met het IRI verricht, tonen aan dat deze veronderstelling onjuist is en dat we hier te maken hebben met een zeer groot-schalige superstructuur in de vloeistof. Er bestaat grote gelijkenis met de structuur van kristallijn  $\text{K}_8\text{Tl}_{11}$ , waarin polyanionen  $\text{Tl}_{11}$  voorkomen. Zo'n structuur is niet eerder in vloeibare legeringen gevonden.

*Hoofdstuk 6*, waarin legeringen van aardalkalimetalen met pnictiden besproken worden, heeft een enigszins rapsodisch karakter, omdat ieder resultaat een nieuw onderzoek uitlokte. Deze systemen waren gekozen omdat reeds lang bekend is dat vloeibaar  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$  een vloeibare halfgeleider is. Vervanging van Mg door het grotere Sr zou wellicht anionclustering kunnen opleveren. Weerstandsmetingen aan  $\text{Sr}_3\text{Bi}_2$  en  $\text{Sr}_3\text{Sb}_2$  gaven echter niet de geringste aanwijzing hiervoor. Het weerstandsmaximum blijft bij de octetverbinding liggen; alleen zijn de weerstandswaarden hoger dan voor  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$ . Omdat aan  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$  nog weinig theoretisch onderzoek was gedaan, werd aan de vaste fase een bandenstructuur-berekening uitgevoerd (de kristalstructuur van de strontiumverbindingen is niet bekend). Volgens de uitkomsten hiervan zou vast  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$  een goed metaal zijn. Dit gedrag zou uniek zijn: het komt vaak voor

dat een vaste halfgeleider bij het smelten in een metaal verandert, het omgekeerde echter zelden of nooit. Een diepgaande literatuurstudie toonde echter aan dat het metallisch gedrag reeds in het begin van deze eeuw bekend was! Deze waarnemingen werden geverifieerd en uitgebreid. Tenslotte werd ook een bandenberekening aan  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  uitgevoerd. Daardoor kwam vast te staan dat het metallisch gedrag van vast  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$  veroorzaakt wordt door relativistische effecten in het bismuth atoom. Over de oorzaak van de "omgekeerde metaal-nietmetaal overgang" bij het smelten van  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$  kunnen we echter slechts gissen.

*Hoofdstuk 7* is gewijd aan het systeem Pd-Bi. Het is gekozen op ten dele opportunistische gronden. Het smeltpunt van Pd (1825 K) wordt drastisch verlaagd door toevoeging van bismuth, zodat een groot deel van het concentratiegebied onderzocht kan worden. Verder is Pd op zichzelf een interessant materiaal en het was na de experimenten aan koude fusie goedkoop. Bi vertoont, zoals we gezien hebben, relativistische effecten. De resultaten waren echter minder interessant dan voor de simpele s-p metalen. Er werd een duidelijk, maar laag maximum in de weerstand aangetroffen bij 30 % Pd. Verder wordt de temperatuurcoëfficiënt negatief vanaf 47 % Pd. Om dat te verklaren zijn bandenberekeningen uitgevoerd aan  $\text{PdBi}_2$  en  $\text{PdBi}$ . Het weerstandsmaximum kan in verband worden gebracht met een minimum in de toestandsdichtheid van  $\text{PdBi}_2$ . Verdere uitspraken, bijvoorbeeld over het gedrag van de temperatuurcoëfficiënt, konden niet met enige zekerheid worden gedaan.

Een deel van de systematiek die in de alkali-hoofdgroepeleringen is gevonden wordt gerecapituleerd in *Hoofdstuk 8*.